

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(1) N° de publication :

2 296 402

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction.)

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 75 39968

(54)

Nouvelles compositions cosmétiques pour laques et lotions de mises en plis à base de copolymères bi- et tri-séquentiels.

(61)

Classification internationale (Int. Cl.7).

A 61 K 7/06.

(22)

Date de dépôt 29 décembre 1975, à 15 h 20 mn.

(53) (52) (51)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg le 30 décembre 1974, n. 71.577 au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 31 du 30-7-1976.

(71)

Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

(72)

Invention de : Christos Papantoniou et Quintino Gaetanl.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Michel Nony, 29, rue Cambacérès, 75008 Paris.

La présente invention a pour objet de nouvelles compositions cosmétiques capillaires en particulier pour laques et lotions de mises en plis contenant en tant que résine des copolymères séquencés.

La Société demanderesse a déjà proposé l'utilisation de nombreux polymères synthétiques pour la réalisation de tels types de composition.

La Société demanderesse a en particulier proposé l'utilisation de certains polymères, hétérogènes de même que l'utilisation de certains polymères homogènes.

La Société demanderesse vient de constater qu'il était également possible de réaliser d'excellentes compositions capillaires et notamment des laques et lotions de mises en plis en utilisant d'autres types de polymères et notamment des polymères séquencés et plus particulièrement des polymères bi-séquencés ou tri-séquencés d'un type particulier.

Comme on le verra plus loin, ces polymères présentent un très grand intérêt car il suffit de faire varier la nature des séquences pour obtenir des polymères ayant des propriétés différentes.

Cette particularité des polymères séquencés présente un grand avantage notamment pour la réalisation de compositions sous forme de laques ou de lotions de mises en plis car, comme on le sait, certaines sont réalisées en solution aqueuse ou hydroalcoolique et d'autres uniquement en solution alcoolique.

On rappellera ci-dessous ce que l'on doit entendre par polymères séquencés; il est en effet bien connu que les différents monomères entrant dans la réalisation de copolymères peuvent s'agencer de différentes façons pour conduire à la formation de la chaîne polymérique et d'une façon générale, les procédés de polymérisation permettent de s'orienter vers l'obtention de tel ou tel type de copolymères.

En particulier, avec un procédé de polymérisation bien déterminé, il est possible d'obtenir des copolymères dont les motifs monomères sont groupés par espèce, ces groupements étant désignés sous la dénomination de "séquence" ou encore de "bloc".

De tels copolymères sont en général appelés copolymères séquencés.

Les polymères séquencés sont en général des bi-polymères comportant deux ou trois séquences constituées chacune à partir de monomères identiques.

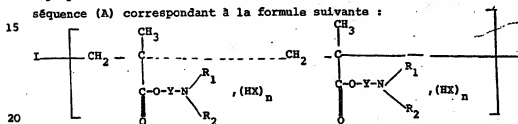
Il est bien entendu que le nombre de séquences peut varier

MB/S.170

Dans le cadre de la présente demande les copolymères sont des copolymères bi ou tri-séquences, c'est-à-dire que la distribution des motifs monomères ou des séquences sur la chaîne polymérique peut être représentée de la façon schématique suivante :

ou de la façon suivante :

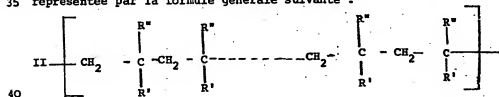
La présente invention a donc pour objet à titre de produit industriel nouveau une composition cosmétique capillaire en particulier pour laques et lotions de mises en plis caractérisée par le fait qu'elle contient dans un véhicule cosmétique approprié au moins un copolymère bi ou tri-séquéncé comportant d'une part au moins une séquence (A) correspondant à la formule suivante :



Y représente une chaîne hydrocarbonée, saturée de 2 à 4 atomes de carbone ou une chaîne hydrocarbonée de 2 à 4 atomes de carbone interrompue par des hétéroatomes tels que le soufre ou l'oxygène,

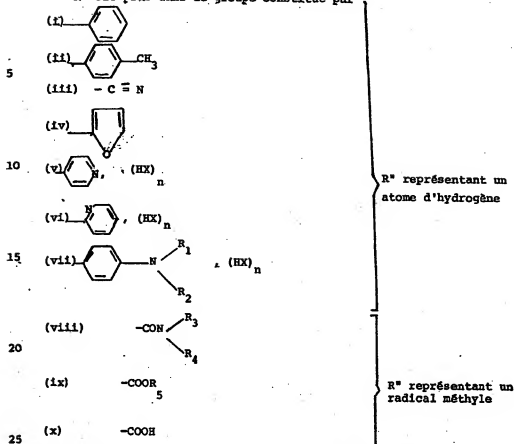
n est 0 ou 1 et HX représente un acide minéral ou organique pris dans le groupe constitué par : l'acide chlorhydrique, l'acide brom-
30 hydrique, l'acide lactique et l'acide acétique,
et d'autre part au moins une séquence (B) résultant de la polymérisation d'un monomère polymérisable par voie anionique.

De façon préférentielle, la séquence (B), résultant de la polymérisation d'un monomère polymérisable par voie anionique peut être représentée par la formule générale suivante :



MB/S.170

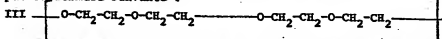
R' est pris dans le groupe constitué par :



dans lesquels : R_1 , R_2 , n et HX ont la même signification que ci-dessus, R_3 représente une chaîne hydrocarbonée, saturée de 6 à 18 atomes de carbone, R_4 représente un radical méthyle ou éthyle et R_5 représente une chaîne hydrocarbonée saturée de 1 à 18 atomes de carbone.

Selon une forme de réalisation préférée les radicaux R' représentent ceux dont les formules sont données sous (i) et (ix).

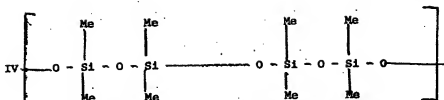
Dans une variante selon l'invention, la séquence (B) résulte de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène et peut être représentée par la formule suivante :



Dans une autre variante selon l'invention la séquence (B) résulte de la polymérisation de l'hexaméthyl-cyclo-trisiloxane ou de l'octaméthyl-cyclo-tétrasiloxane et peut être représentée par la formule

suivante :

ME/S.170



Si l'on se réfère aux formules schématiques (1) et (2) ci-dessus les polymères bi et tri-séquences selon l'invention peuvent prendre les formes suivantes :

(i) AAA-BBB

(ii) AAA-BBB-AAA ou

(iii) BBB-AAA-BBB

dans lesquelles : la séquence (ou les séquences) A correspond à celle de la formule I et la séquence (ou les séquences) B à celles de la formule II, III ou IV.

Parmi les monomères pouvant conduire à la formation des séquences A de formule I on peut citer les monomères suivants :

les méthacrylates de (N,N-diméthylamino)-2 éthyle, de (N,N-diéthylamino)-2 éthyle, de [(N,N-diméthylamino)-2'-éthoxy]-2 éthyle et de [(N,N-diéthylamino)-2'-éthoxy]-2 éthyle.

Parmi les monomères pouvant conduire à la formation des séquences B de formule II on peut citer les monomères suivants :

le styrène, le méthyl-4 styrène, la vinyl-2 pyridine son chlorhydrate et son lactate, la vinyl-4 pyridine, son chlorhydrate et son lactate, le para-diméthylaminostyrène, son chlorhydrate et son lactate, les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'hexyle, d'octyle, de lauryle et de stéaryle, le méthacrylonitrile, le vinyl-2 furane et la N-méthyl N-lauryl-méthacrylamide.

Lorsque R' dans la séquence B de formule II représente une fonction acide carboxylique, cette fonction peut être neutralisée à l'aide d'une base minérale ou organique telle que l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, les iso-propanolamines, la morpholine, l' amino-2 méthyl-2 propanol-1, l' amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 ou encore salifiée sous forme de sel de sodium, de potassium ou de magnésium.

Dans une variante préférentielle de l'invention les fonctions amines tertiaires des séquences A de formule I (n étant égal à zéro) peuvent être quaternisées à l'aide d'un agent de quaternisation choisi par exemple dans le groupe constitué par le sulfate de diméthyle, le bromure d'éthyle et le β-bromo éthanol.

Le pourcentage des fonctions amines tertiaires quaternisées

peut varier de 0 % à 100 %, le taux de quaternisation étant choisi en fonction de la destination du polymère séquencé.

De même comme la formule I le montre ($n=1$) une partie ou la totalité des fonctions amines tertiaires des séquences A de formule
5 I peut être salifiée à l'aide d'un acide minéral ou organique.

Comme pour les fonctions amines tertiaires quaternisées le pourcentage des fonctions salifiées peut varier de 0 à 100%.

Ainsi les polymères séquencés faiblement quaternisés ou salifiés seront de préférence utilisés dans des laques aérosols, alors que
10 les polymères séquencés plus fortement quaternisés ou salifiés seront de préférence utilisés dans des lotions, aqueuses ou hydroalcooliques de mises en plis.

Les poids moléculaires des polymères bi et tri-séquencés utilisés selon la présente invention peuvent varier dans de larges limites.
15 Ils sont généralement fixés en fonction de leur destination, c'est-à-dire soit pour des laques, soit pour des lotions de mises en plis.

Les polymères bi et tri-séquencés selon la présente invention ont généralement un poids moléculaire compris entre environ 1000 et 1.000.000, mais de préférence compris entre 2000 et 300.000.

20 Comme il a été indiqué ci-dessus, les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous différentes formes et notamment sous forme de lotions de mises en plis, sous forme de laques ou encore sous forme de compositions traitantes.

A titre d'exemple, une laque aérosol pour cheveux peut être
25 réalisée en conditionnant dans une bombe aérosol de 0,2 à 5% en poids d'un polymère séquencé selon l'invention, de 0 à 35% et de préférence de 0 à 25 % en poids d'un alcool et de 60 à 99,8 % en poids d'un gaz propulseur liquéfié sous pression, tel que le dichlorodifluorométhane et le trichlorofluorométhane et leurs mélanges.

30 En tant qu'alcool, on utilise de préférence l'alcool éthylique ou l'alcool isopropylique.

Une lotion de mise en plis selon l'invention peut être par exemple réalisée en introduisant dans une solution aqueuse ou hydroalcoolique, ayant un titre de 0 à 60 % en alcool, de 0,2 à 10 % en poids
35 d'un polymère séquencé selon l'invention.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent également contenir des adjuvants cosmétiques conventionnels tels que des parfums, des colorants, des préservateurs, des plastifiants, des produits épaississants, des produits anioniques, cationiques ou non-
40 ioniques, des silicones pour améliorer la brillance ou d'autres

résines cosmétiques.

Les excellentes propriétés cosmétiques des compositions selon l'invention, sont dues à la présence d'au moins une séquence de formule I dans les polymères bi et tri-séquencés.

5 En effet les essais comparatifs réalisés par la Société demanderesse ont permis de montrer que lorsque cette séquence de formule I était remplacée par d'autres séquences de structure différentes, les copolymères séquencés obtenus ne pouvaient être utilisés dans des compositions capillaires et notamment dans des laques et lotions
10 de mises en plis du fait de certaines propriétés incompatibles avec ces types de composition.

Les propriétés des polymères bi et tri-séquencés selon l'invention sont en plus d'une excellente solubilité et stabilité dans les véhicules des laques et lotions de mises en plis, de ne pas être
15 ou d'être très faiblement sensibles à l'humidité ce qui permet d'éviter de rendre la chevelure poisseuse et collante, de former un film souple sur les cheveux, les rendant agréable au toucher, ce film étant facilement éliminable par simple brossage ou peignage.

La présente invention a également pour objet un procédé de fixation de la chevelure, ce procédé consistant à appliquer une quantité
20 suffisante d'une composition selon l'invention, à enrouler les cheveux sur des rouleaux de mise en plis et à sécher la chevelure par apport extérieur de chaleur pendant un temps d'environ 3 à 20 minutes.

25 Selon un mode particulier de réalisation de ce procédé la composition est appliquée immédiatement après le rinçage les cheveux ayant subi un shampooing.

Bien que le procédé de préparation des polymères séquencés soit connu, la Société demanderesse rappelle les principales étapes
30 conduisant à leur formation.

Ces polymérisations sont de préférence initiées par des amorceurs dits "anioniques", qui sont en général des métaux appartenant au premier groupe du tableau périodique des éléments tels que le lithium, le sodium, le potassium, etc... ou des composés organiques de ces
35 métaux.

On peut par exemple citer des composés tels que le diphenylméthylsodium, le fluorényl-lithium, le fluorényl-sodium, le naphthalène-sodium, le naphthalène-potassium, le naphthalène-lithium, le tétraphényl-diisobutane, le phénylisopropyl potassium.

40 Le choix des amorceurs de polymérisation est en effet très

important car il permet de déterminer la structure du polymère séquencé. Ainsi, le naphthalène-sodium permet d'orienter la polymérisation vers l'obtention d'un copolymère "tri-séquéncé". Par contre, le phénylisopropyl potassium ou le diphenylméthyl-sodium permettent d'orienter la polymérisation en vue de l'obtention d'un polymère "bi-séquéncé".

Ces réactions de polymérisation conduisant à la formation de polymères séquencés ont lieu dans des solvants aprotiques tels que par exemple le benzène, le tétrahydrofurane, le toluène, etc...

D'une façon générale, l'obtention de polymères séquencés s'effectue de la façon suivante. Tout d'abord, on prépare une solution de l'amorceur dans le solvant choisi puis l'on ajoute un des monomères devant conduire à une des deux séquences, après polymérisation de ce monomère, on ajoute le second monomère devant conduire à la formation de l'autre séquence.

Après la fin de la polymérisation, le polymère séquencé est désactivé à l'aide de quelques gouttes d'un solvant contenant des protons tels que le méthanol.

Comme il a été indiqué ci-dessus, c'est le choix de l'amorceur qui oriente la formation d'un polymère bi-séquéncé ou tri-séquéncé.

D'une façon générale, la réaction conduisant à la formation de ces polymères séquencés, est effectuée à une température d'environ - 70°C. Ces réactions de polymérisation en vue de l'obtention de polymères séquencés, ne peuvent être évidemment effectuées à l'aide de monomères comportant des hydrogènes mobiles, de tels monomères pouvant être par exemple des acides, des amides, non substitués sur l'azote, des alcools, des composés contenant des hydrogènes α -carbonyliques etc...

En conséquence, si l'on désire obtenir des polymères séquencés comportant dans une de leurs séquences des fonctions acides, etc..., il est nécessaire de partir de monomères pouvant conduire ultérieurement par réaction chimique, à la formation de ce type de fonction. Dans ce but, on peut par exemple partir de monomères possédant une fonction ester. En effet, par hydrolyse, il est possible d'obtenir les acides correspondants.

Une telle façon de procéder peut être employée lorsque l'on désire obtenir des séquences constituées par des restes acide méthacrylique.

Dans le but de mieux faire comprendre l'invention on va décrire maintenant à titre d'illustration, et sans aucun caractère limitatif,

plusieurs exemples de préparation de polymères séquencés, ainsi que plusieurs exemples de composition cosmétique les contenant.

EXEMPLES DE PREPARATION

Copolymères bi-séquencés

5 Exemples 1 - 8 :

EXEMPLE 1. Préparation d'un polymère :

méthacrylate de lauryle- méthacrylate de

N,N-diméthylamino-2 éthyle

Dans un ballon de 4 litres, muni d'un agitateur mécanique, d'une
10 ampoule à brome, d'un tube adducteur d'azote, d'un tube plongeant capable de réaliser des prélèvements du mélange réactionnel et d'un thermomètre, on introduit 2 litres de tétrahydrofurane distillé anhydre. Le ballon est alors refroidi à une température de - 60°C, à l'aide d'un mélange carboglace-méthanol.

15 L'ensemble de l'appareil se trouve sous atmosphère d'azote, soigneusement purifié, par chauffage à 400°C en présence de feuilles de cuivre, le courant d'azote étant également purifié par passage sur de la potasse anhydre et sur du perchlorate de magnésium anhydre.

Par l'ampoule à brome, on ajoute goutte à goutte, sous agitation,
20 12,5 ml d'une solution de diphenylmethyl-sodium dans du tétrahydrofurane (0,8 mole par litre), puis on ajoute toujours sous agitation, 100 g de méthacrylate de lauryle pur en 15 minutes.

Après agitation, on ajoute alors en 15 minutes également, à la même température (-60°C), 100 g de méthacrylate de N, N-diméthylamino-2 éthyle.
25

La température monte légèrement et dès que l'exothermicité de la polymérisation s'estompe, on désactive le polymère bi-séquéncé dont les deux séquences sont constituées par le polyméthacrylate de lauryle et le polyméthacrylate de N,N-diméthyl-amino-2 éthyle. En général cette dernière étape est réalisée à l'aide de quelques gouttes
30 de méthanol. La solution devient alors pratiquement incolore, on distille le tétrahydrofurane et le polymère résiduel est dissous dans du chloroforme puis précipité par de l'éther de pétrole. Après deux dissolutions dans le chloroforme et deux précipitations dans
35 l'éther de pétrole le polymère est séché sous pression réduite.

On obtient ainsi le polymère bi-séquéncé attendu avec un rendement de 80 %.

L'analyse élémentaire montre que le polymère est constitué de 45 % de polyméthacrylate de diméthylamino-2 éthyle et de 55 % de polyméthacrylate de lauryle en poids.

40 La masse moléculaire moyenne calculée dans le toluène a été de : 80.000.

Ce polymère bi-séquence est soluble dans le mélange Fréon 11/12 (60/40) ; il est de plus soluble dans l'alcool absolu.

Ce polymère bi-séquence peut être quaternisé par le sulfate de diméthyle et le polymère ainsi obtenu est également soluble dans les Fréons et l'alcool absolu ainsi que dans le mélange alcool-eau 50/50.

Exemples 2-8 (voir tableau I)

Ces polymères bi-séquences figurant dans le tableau I ont été préparés selon le même mode opératoire tel que décrit ci-dessus à l'exemple 1.

10 Copolymères tri-séquences

Exemples 9 - 12 (voir tableau II)

Ces polymères tri-séquences figurant dans le tableau II ont été préparés selon le même mode opératoire tel que décrit ci-dessus à l'exemple 1.

15 Copolymères quaternisés ou salifiés

Exemple 13

Dans un ballon de 500 ml on introduit 200 g de tétrahydrofurane distillé anhydre et 40 g de polymère séquence obtenu selon l'exemple 2. Après dissolution complète du copolymère on introduit 3,2 g de sulfate de diméthyle distillé et la solution est agitée pendant 24 h à la température ambiante. On distille ensuite le tétrahydrofurane sous pression réduite.

On obtient ainsi avec un rendement de 95% un polymère séquence constitué de 27,9% de méthacrylate d'hexyle, 55,6 % de méthacrylate de N,N-diméthylamino-2 éthyle et 16,5% de méthacrylate de N,N-diméthylamino-2 éthyle quaternisé à l'aide de sulfate de diméthyle.

Exemples 14- 21 (voir tableau III)

Ces polymères quaternisés figurant dans le tableau III ont été préparés selon le même mode opératoire tel que décrit ci-dessus à l'exemple 13.

Exemples 22 et 23 (voir tableau III)

Ces polymères salifiés ont également été préparés selon le même mode opératoire tel que décrit à l'exemple 13 ci-dessus.

Dans le tableau ci-après :

35 Les catalyseurs utilisés sont les suivants :

a) Diphenyl methyl sodium

b) Phényl isopropyl potassium

Les solvants ayant permis de mesurer la masse moyenne en nombre sont les suivants :

40 c) toluène

MB/S.170

d) cyclohexanone

* L'introduction de l'oxyde d'éthylène est réalisée par barbotage à 60°C pendant 4 heures, puis le polymère vivant est désactivé avec de l'eau.

* * Après l'introduction de l'octaméthylcyclo tétra siloxane, la température est maintenue à 60°C pendant 4 heures, puis le polymère est désactivé avec de l'eau.

31-SEQUENCES - TABLEAU I

Echantillon	Monomère 1	Monomère 2	Quantités (g)		Solution de catalyseur dans THF (ml)	Quantité catalyseur 2 (mg)	Rendement %	Mélange en poids	Analyse élémentaire			Rapport en poids de 1/2 dans copolymère
			1	2					C	H	N	
2	Méthacrylate d'hexyle	Méthacrylate de N,N-diméthyl-éthylamine	135	130	60	2865 (a)	75	36 000 (c)	64,0	9,9	6,3	30/70
3	Méthacrylate de butyle	Méthacrylate de N,N-diméthyl-éthylamine	132	130	60	2865 (a)	85	24 000 (c)	63,1	9,9	5,9	34/66
4	Méthacrylate de N,N-diméthyl-éthylamine	Méthacrylate de N,N-diméthyl-éthylamine	130	130	60	2865 (a)	80	24 000 (c)	60,8	9,0	4,1	54/46
5	Styrène	Méthacrylate de N,N-diméthyl-éthylamine	100	50	60	474 (b)	76	125 400 (c)	82,6	8,4	2,7	69/31
6	Méthacrylate de butyle	Méthacrylate de N,N-diméthyl-éthylamine	250	150	40	3820 (a)	78	31 600 (d)	64,5	9,1	3,6	60/40
7a	Méthacrylate de N,N-diméthyl-éthylamine	Oxyde d'éthyle	50	50	10	955 (a)	55					89/11
8a	Méthacrylate de N,N-diméthyl-éthylamine	Oxycarboxylate de sodium	50	50	10	955 (a)	63					77/23

TRI-SEQUENCES - TABLEAU II

Exemple	Nombre 1	Nombre 2	Quantités (g)		Solution de catalyseur dans THF (ml)	Quantités catalyseur (mg)	Ede X	Masse moyenne en nombre	Analyse élémentaire			Rapport en poids de 1/2 dans copoly- mére
			1	2					C	H	N	
9	Méthacrylate de butyle	Méthacrylate de N,N-diméthylamino	70	70	35	2640 (a)	80	31 800 (d)	63,9	8,8	4,8	46/54
10	Méthacrylate de butyle	Méthacrylate de N,N-diméthylamino	250	150	200	8120 (f)	75	22 000 (d)	64,1	9,4	3,5	60/40
11	Styrène	Méthacrylate de N,N-diméthylamino	35	35	20	1510 (a)	85	45 600 (d)	76,9	8,9	4,1	54/46
12	Méthacrylate de N,N-diméthylamino	Méthacrylate de butyle	60	140	200	4060 (f)	65	70 000 (c)	64,2	9,2	3,8	43/57

Nature de l'initiateur :

(e) : Naphthalène sodium

(f) : 1,1'-diphényl éthyène sodium

Les polymères 9 à 11 sont du type : AA-BB-AA

Le polymère 12 est du type : BB-AA-BB

Nature du solvant dans lequel la mesure a été effectuée :

(c) : toluène

(d) : cyclohexanone

POLYMERES QUATERNAIRES - TABLEAU III

Exemple	Polymer de l'exemple utilisé N° Poids (g)	Réactif (g)	% de quaternisation ou de saponification	Rdt %	Composition des polymères obtenus en g/100g	
14	3	40	3,2(a)	15,1	95	Méthacrylate de butyle..... 31,5 Méthacrylate de N,N'-distétylamino-2 éthyle..... 51,9 Méthacrylate de N,N'-distétylamino-2 éthyle quaternisé..... 16,6
15	4	40	3,2(a)	21,7	95	Méthacrylate de méthyle..... 50,1 Méthacrylate de N,N'-distétylamino-2 éthyle..... 33,4 Méthacrylate de N,N'-distétylamino-2 éthyle quaternisé..... 16,6
16	1	40	3,2(a)	19,2	90	Méthacrylate de lauryle..... 51,0 Méthacrylate de N,N'-distétylamino-2 éthyle..... 32,4 Méthacrylate de N,N'-distétylamino-2 éthyle quaternisé..... 16,6
17	6	40	3,2(a)	25	95	Méthacrylate de butyle..... 55,6 Méthacrylate de N,N'-distétylamino-2 éthyle..... 27,8 Méthacrylate de N,N'-distétylamino-2 éthyle quaternisé..... 16,6
18	9	10	0,8(a)	18,5	95	Méthacrylate de butyle..... 42,6 Méthacrylate de N,N'-distétylamino-2 éthyle..... 40,8 Méthacrylate de N,N'-distétylamino-2 éthyle quaternisé..... 16,6
19	9	10	0,79(b)	18,5	90	Méthacrylate de butyle..... 42,6 Méthacrylate de N,N'-distétylamino-2 éthyle..... 40,8 Méthacrylate de N,N'-distétylamino-2 éthyle quaternisé..... 16,6
20	9	10	0,69(c)	18,5	90	Méthacrylate de butyle..... 43 Méthacrylate de N,N'-distétylamino-2 éthyle..... 41,2 Méthacrylate de N,N'-distétylamino-2 éthyle quaternisé..... 15,8

POLYMERES QUATERNAIRES - TABLEAU III (SUITE)

Exemple	Polymer de l'exemple utilisé N° Poids (g)	Déficit (g)	% de quaternisation ou de salification	Rdt %	Composition des polymères obtenus en g/100 g
21	10	0,8 (a)	25	95	Méthacrylate de butyle..... 55,6 Méthacrylate de N,N-diéthylamino-2-éthyle..... 27,8 Méthacrylate de N,N-diéthylamino-2-éthyle quaternisé..... 16,6
22	9	0,46 (d)	37	96	Méthacrylate de butyle..... 44 Méthacrylate de N,N-diéthylamino-2-éthyle..... 32,5 Méthacrylate de N,N-diéthylamino-2-éthyle salifié 23,5
23	9	1,14 (e)	37	95	Méthacrylate de butyle..... 41,3 Méthacrylate de N,N-diéthylamino-2-éthyle..... 30,5 Méthacrylate de N,N-diéthylamino-2-éthyle salifié, 28,2

Nature de l'agent de quaternisation ou de salification

- (a) : sulfate de diméthyle
(b) : p-bromostyrene
(c) : bromure d'éthyle
(d) : acide sulfurique
(e) : acide lactique

EXEMPLES DE COMPOSITIONEXEMPLE A

On prépare selon l'invention une lotion de mise en plis pour les cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :

- 5 - Polymère séquencé préparé selon l'exemple 1, 2, 3, 7, 8, 13, 14, 16, 17, 19, 20, 21, 22 ou 23..... 2g
 - Alcool éthylique..... 50g
 - Eau q.s.p..... 100g

Après application de cette lotion sur la chevelure, les
 10 cheveux sont enroulés sur bigoudis de mise en plis et sont soumis à un séchage sous casque. On obtient ainsi une excellente mise en plis, les cheveux sont souples et agréables au toucher.

EXEMPLE B

On prépare selon l'invention une laque pour cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :

- 15 - Polymère. séquencé préparé selon l'exemple 1, 2, 3, 4, 5, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 18 ou 21..... 8g
 - Alcool éthylique q.s.p..... 100g

25g de cette solution sont conditionnés dans une bombe
 20 aérosol avec 45 g de trichlorofluorométhane et 30 g de dichlorodifluorométhane.

EXEMPLE C

On prépare selon l'invention une laque pour les cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :

- 25 - Polymère bi-séquencé préparé selon l'exemple 1..... 2g
 - Trichlorofluorométhane..... 45g
 - Dichlorodifluorométhane..... 40g

EXEMPLE D

On prépare selon l'invention une lotion de mise en plis pour les cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :

- 30 - Polymère bi-séquencé préparé selon l'exemple 2, 3, 4, 13 ou 14 2g
 - Alcool éthylique..... 50g
 - Eau q.s.p..... 100g

Après avoir soumis la chevelure à un shampooing on rince
 35 les cheveux et on applique la lotion uniformément. Les cheveux sont ensuite enroulés sur bigoudis de mise en plis et on sèche. On obtient ainsi de belles boucles présentant une excellente tenue dans le temps.

EXEMPLE E

On prépare selon l'invention une laque pour cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :

- 40

- Polymère bi-séquéncé préparé selon l'exemple 2, 3, 4, 13 ou 14..... 8g
 - Alcool isopropylique q.s.p.100g
- 25g de cette solution sont conditionnés dans une bombe
- 5 aérosol avec 45 g de trichlorofluorométhane et 30g de dichlorodifluorométhane.

EXEMPLE F

- On prépare selon l'invention une lotion de mise en plis pour les cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :
- 10 - Polymère bi-séquéncé préparé selon l'exemple 14..... 2g
 - Alcool isopropylique..... 50g
 - eau q.s.p.....100g

EXEMPLE G

- On prépare selon l'invention une lotion de mise en plis pour les cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :
- 15 - Polymère bi-séquéncé préparé selon l'exemple 16..... 2g
 - Alcool éthylique..... 50g
 - Parfum.....0,1g
 - Eau q.s.p.....100g

- 20 Immédiatement après le rinçage des cheveux ayant subi un shampooin, la lotion est appliquée sur l'ensemble de la chevelure. Les cheveux sont alors enroulés sur des rouleaux de mise en plis et on procède au séchage pendant 15 minutes. La mise en plis obtenue a une excellente tenue, les cheveux étant brillants et doux au toucher.

25 EXEMPLE H

On prépare une laque pour cheveux répondant à la formule suivante :

- Polymère bi-séquéncé préparé selon l'exemple 2, 3, 4, 13 ou 14.. 2g
- Trichlorofluorométhane..... 45g
- 30 - Dichlorodifluorométhane..... 40g

EXEMPLE I

On prépare une laque pour cheveux de la façon suivante :

On procède au mélange des ingrédients suivants :

- Polymère bi-séquéncé préparé selon l'exemple 15..... 8g
- 35 - Alcool éthylique q.s.p.....100g

On introduit 25g de la solution obtenue dans une bombe aérosol avec 45g de trichlorofluorométhane et 30g de dichlorodifluorométhane.

EXEMPLE J

- 40 On prépare une laque pour cheveux de la façon suivante :

- Polymère préparé selon l'exemple 1, 2, 3, 5, 11, 13, 16,
17 ou 21..... 2g
- Trichlorofluorométhane..... 59g
- Dichlorodifluorométhane..... 39g

5 EXEMPLE K

On prépare une laque pour cheveux de la façon suivante :

- Polymère préparé selon l'exemple 5 ou 11..... 2g
- Alcool isopropylique..... 23g
- Trichlorofluorométhane..... 45g
- 10 - Dichlorodifluorométhane..... 30g

EXEMPLE L

On prépare une laque pour cheveux de la façon suivante :

- Polymère préparé selon l'exemple 17..... 1,25g
- Alcool éthylique..... 48,75g
- 15 - Protoxyde d'azote (5 bars)..... 2g

EXEMPLE M

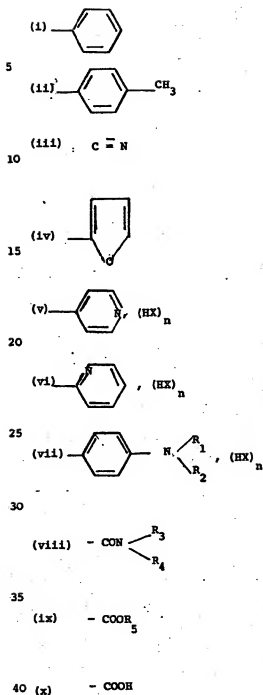
On prépare une laque pour cheveux de la façon suivante :

- Polymère préparé selon l'exemple 21..... 1g
- Alcool éthylique..... 49g
- 20 - Gaz carbonique (5 bars)..... 2g

EXEMPLE N

On prépare une laque pour cheveux de la façon suivante :

- Polymère préparé selon l'exemple 21..... 1g
- Alcool isopropylique..... 49g
- 25 - Gaz carbonique (5 bars)..... 1,6g

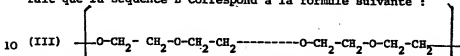


R^* représentant un
atome d'hydrogène

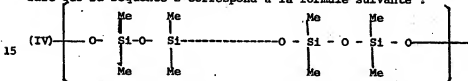
R^* représentant un
radical méthyle

dans lesquels : R_1 , R_2 n et HX ont la même signification que dans la revendication 1, R_3 représente une chaîne hydrocarbonée, saturée de 6 à 18 atomes de carbone, R_4 représente un radical méthyle ou éthyle et R_5 représente une chaîne hydrocarbonée saturée de 1 à 18 atomes de carbone.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la séquence B correspond à la formule suivante :



4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la séquence B correspond à la formule suivante :



5. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la séquence A de formule I résulte de la polymérisation d'un monomère tel que les méthacrylates de (N,N-diméthylamino)-2 éthyle, de (N,N-diéthylamino)-2 éthyle, de [(N,N-diméthylamino)-2' éthoxy]-2 éthyle et de [(N,N-diéthylamino)-2' éthoxy]-2 éthyle.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 5, caractérisée par le fait que lorsque $n=0$ dans les séquences A de formule I, les fonctions amines tertiaires sont quaternisées, à un taux compris entre 0 et 100 %, à l'aide d'un agent de quaternisation.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que l'agent de quaternisation est le sulfate de diméthyle, le bromure d'éthyle ou le β -bromo éthanol.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que les séquences B de formule I résultent de la polymérisation d'un monomère tel que : le styrène, le méthyl-4 styrène, la vinyl-2 pyridine, son chlorhydrate et son lactate, la vinyl-4 pyridine, son chlorhydrate et son lactate, le para-diméthyl-aminostyrène, son chlorhydrate et son lactate, les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'hexyle, d'octyle, de lauryle et de stéaryle, le méthacrylonitrile, le vinyl-2 furane et la N-méthyl N-lauryl méthacrylamide.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que lorsque R'dans la séquence B de

formule II représente une fonction acide carboxylique cette fonction est neutralisée à l'aide d'une base minérale ou organique telle que l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la di-éthanolamine, la tri-éthanolamine, les isopropanolamines, la morpholine, l' amino-2 méthyl-
2 propanol-1, l' amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3; ou encore salifiées
sous forme de sels de sodium, de potassium ou de magnésium

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère bi ou tri-séquence a un poids moléculaire compris entre 1000 et 1.000.000, mais de
10 préférence compris entre 2000 et 300.000.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, sous forme de laques aérosols, caractérisée par le fait qu'elle contient entre 0,2 et 5 % en poids d'au moins un polymère bi ou tri-séquence, de 0 à 35 % et de préférence de 0 à 25 % en
15 poids d'un alcool et de 60 à 99,8 % en poids d'un gaz propulseur liquéfié sous pression.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, sous forme de lotions de mises en plis, caractérisée par le fait qu'elle contient, en solution aqueuse ou hydroalcoolique,
20 ayant un titre de 0 à 60 % en alcool, de 0,2 à 10 % en poids d'au moins un polymère bi ou tri-séquence.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient également des adjuvants cosmétiques conventionnels tels que des parfums, des
25 colorants, des préservateurs, des plastifiants, des produits épaississants, des produits anioniques, cationiques ou non ioniques, des silicones ou d'autres résines cosmétiques.

14. Procédé de fixation de la chevelure, caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux une quantité suffisante d'une
30 composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, que l'on enroule les cheveux sur des rouleaux de mise en plis et que l'on sèche la chevelure par apport extérieur de chaleur pendant un temps de 3 à 20 minutes.

15. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que la composition selon les revendications 1 à 13 est appliquée
immédiatement après le rinçage des cheveux ayant subi un shampoing.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.